

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/EP05/002687

International filing date: 14 March 2005 (14.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: DE
Number: 102004013729.3
Filing date: 18 March 2004 (18.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 08 April 2005 (08.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

14.03.05

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung****Aktenzeichen:**

10 2004 013 729.3

Anmeldetag:

18. März 2004

Anmelder/Inhaber:

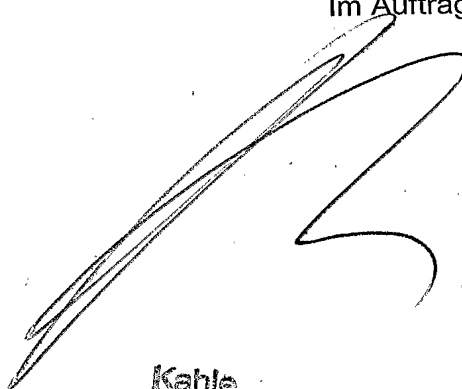
BASF Aktiengesellschaft, 67063 Ludwigshafen/DE

Bezeichnung:Neue Lösungsmittel in der Herstellung von Poly-
urethandispersionen**IPC:**

C 08 G, C 08 L, C 09 D

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 23. Dezember 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag


Kehle

Patentansprüche

- 1) Verfahren zur Herstellung von Polyurethandispersionen, dadurch gekennzeichnet, daß man das Polyurethan vor der Dispergierung in Gegenwart eines N-(Cyclo)Alkylpyrrolidons mit einem (Cyclo)Alkylrest, der 2 bis 6 Kohlenstoffatome enthält, herstellt.
- 2) Verfahren gemäß Anspruch 1, umfassend die Schritte
- I. Herstellung eines Polyurethans in Gegenwart eines N-(Cyclo)-Alkylpyrrolidons durch Umsetzung von
- a) mindestens einem mehrwertigen Isocyanat mit 4 bis 30 C-Atomen,
- b) Diolen, von denen
- b.1) 10 bis 100 mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Diole (b), ein Molekulargewicht von 500 bis 5000 aufweisen, und
- b.2) 0 bis 90 mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Diole (b), ein Molekulargewicht von 60 bis 500 g/mol aufweisen,
- c) gegebenenfalls weiteren, von den Diolen (b) verschiedene, mehrwertigen Verbindungen mit reaktiven Gruppen, bei denen es sich um alkoholische Hydroxylgruppen oder primäre oder sekundäre Amino-
gruppen handelt und
- d) von den Monomeren (a), (b) und (c) verschiedene Monomere mit wenigstens einer Isocyanatgruppe oder wenigstens einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppe, die darüberhinaus wenigstens eine hydrophile Gruppen oder eine potentiell hydrophile Gruppe tragen, wodurch die Wasserdispergierbarkeit der Polyurethane bewirkt wird,
- zu einem Polyurethan und
- II. anschließender Dispergierung des Polyurethans in Wasser,
- III. wobei man nach oder während Schritt II gegebenenfalls Polyamine zusetzen kann.

2

- 3) Verfahren gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Komponente (d) mindestens eine Hydroxycarbonsäure einsetzt.
- 5 4) Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Komponente (d) mindestens eine Dihydroxyalkylcarbonsäure einsetzt.
- 5) Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Komponente (d) mindestens eine α,α -Bis(hydroxymethyl)carbonsäure einsetzt.
- 10 6) Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Komponente (d) Dimethylolbuttersäure und/oder Dimethylolpropionsäure einsetzt.
- 15 7) Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Komponente (d) Dimethylolpropionsäure einsetzt.
- 20 8) Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponenten (d) sowohl nichtionische hydrophile als auch ionische hydrophile Gruppen eingesetzt werden.
- 25 9) Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man die Herstellung des Polyurethans in Gegenwart mindestens eines Cäsiumsalzes durchführt.
- 30 10) Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der (Cyclo)Alkylrest Cyclohexyl, Ethyl, *iso*-Propyl, *n*-Propyl, *n*-Butyl, *iso*-Butyl, *sek*-Butyl oder *tert*-Butyl ist.
- 35 11) Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der (Cyclo)Alkylrest Ethyl oder *n*-Butyl ist.
- 40 12) Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das N-(Cyclo)Alkylpyrrolidon N-Ethylpyrrolidon ist.
- 13) Verwendung von Polyurethandispersionen hergestellt nach einem der vorstehenden Ansprüche zum Beschichten und Verkleben von Holz, Holzfurnier, Papier, Pappe, Karton, Textil, Leder, Vlies, Kunststoffoberflächen, Glas, Keramik, mineralischen Baustoffen, Metallen oder beschichtete Metallen.
- 14) Verwendung von N-(Cyclo)Alkylpyrrolidonon mit einem (Cyclo)Alkylrest, der 2 bis 6 Kohlenstoffatome enthält, in der Herstellung von Polyurethanen.

Neue Lösungsmittel in der Herstellung von Polyurethandispersionen

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft N-(Cyclo)Alkylpyrrolidone als Lösungsmittel zur Anwendung in Verfahren zur Herstellung von Polyurethandispersionen.

Polyurethandispersionen werden technisch häufig über das sog. "Präpolymer-Mischverfahren" hergestellt. Darin werden Polyurethane zunächst in einem organischen Lösungsmittel, häufig N-Methylpyrrolidon, hergestellt und die so erhaltene Lösung des Polyurethans anschließend in Wasser dispergiert. Während und/oder nach deren Dispergierung in Wasser kann dann mittels einer Kettenverlängerung die Molmasse des Polyurethans weiter erhöht werden.

- 15 Je nach Siedepunkt des verwendeten Lösungsmittels verbleibt das Lösungsmittel auch bei einer destillativen Abtrennung zu mehr oder minder großen Anteilen in der Dispersion und beeinflusst dort dann die Eigenschaften der Polyurethandispersion.

- 20 Da nicht alle Lösungsmittel toxikologisch unbedenklich sind, sollte das verwendete Lösungsmittel möglichst ungiftig sein.

- Die Herstellung von Polyurethanen in N-Alkylpyrrolidonen und deren anschließende Dispergierung wird allgemein erwähnt beispielsweise in US 2004/28826, US 6,437,041, US 6,069,218, US 5,908,895, US 5,760,123, US 5,681,622, 25 US 5,354,808, US 5,308,389, DE 44 13 562 und EP-A1 663 412. Als Lösungsmittel genannt und verwendet wird jedoch grundsätzlich ausschließlich N-Methylpyrrolidon, im Fall der EP-A1 663 412 wird auch N-Cyclohexylpyrrolidon genannt.

- 30 Die genannten Schriften offenbaren somit keine technische Lehre zum Einsatz von N-(Cyclo)Alkylpyrrolidonen im Präpolymer-Mischverfahren.

- US 6,632,858, US 6,455,611, US 5,969,002, US 4,977,207 und CH 690 331 beschreiben die Herstellung von Polyurethanen in N-Methylpyrrolidon und anschließenden Zusatz von höheren N-Alkylpyrrolidonen, wie beispielsweise N-Ethylpyrrolidon, als Additiv 35 erst nach der Dispergierung in Wasser. Der Zusatz der höheren N-Alkylpyrrolidone erfolgt erst in die fertige wäßrige Dispersion, um die Eigenschaften des Endproduktes einzustellen.

- 40 Nachteilig daran ist, dass man zur Herstellung dieser Dispersionen ein zweites Lösungsmittel verwenden muß, das entweder – im Falle, dass das Lösemittel leichter flüchtig als Wasser ist – durch Destillation aufwendig entfernt werden muß oder aber zu einem unerwünschten, erhöhtem Lösungsmittelgehalt des Endproduktes führt.

2

EP-B1 891 399 offenbart N-Alkylpyrrolidone mit 8 – 18 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe als oberflächenaktive Stoffe als Zumischung in u.a. Polyurethanen zur Entfernung von Beschichtungen.

- 5 Die N-Alkylpyrrolidone fungieren hier nicht als Lösungsmittel, sondern als oberflächenaktive Stoffe.

- 10 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, Lösungsmittel zur Herstellung von Polyurethandispersionen mittels des "Präpolymer-Mischverfahrens" zur Verfügung zu stellen, die die Eigenschaften der entstehenden Polyurethandispersion positiv beeinflussen.

- 15 Diese erfindungsgemäße Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethandispersionen, in dem man das Polyurethan vor der Dispergierung in Gegenwart eines N-(Cyclo)Alkylpyrrolidons mit einem (Cyclo)Alkylrest, der 2 bis 6 Kohlenstoffatome enthält, herstellt.

- 20 Erfindungsgemäß geeignete N-(Cyclo)Alkylpyrrolidone sind solche mit einem aliphatischen (offenkettigen) oder cycloaliphatischen (alicyclischen, ringförmigen), bevorzugt offenkettigen, verzweigten oder unverzweigten Kohlenwasserstoffrest, der 2 bis 6 Kohlenstoffatome, bevorzugt 2 bis 5, besonders bevorzugt 2 bis 4, insbesondere 2 bis 3 und speziell 2 Kohlenstoffatome umfaßt.

- 25 Beispiele für geeignete Cycloalkylreste sind Cyclopentyl oder Cyclohexyl.

Beispiele für geeignete Alkylreste sind Ethyl, *iso*-Propyl, *n*-Propyl, *n*-Butyl, *iso*-Butyl, *sek*-Butyl, *tert*-Butyl und *n*-Hexyl.

- 30 Bevorzugte Reste sind Cyclohexyl, Ethyl, *iso*-Propyl, *n*-Propyl, *n*-Butyl, *iso*-Butyl, *sek*-Butyl und *tert*-Butyl, besonders bevorzugt sind Ethyl und *n*-Butyl und ganz besonders bevorzugt ist Ethyl.

- 35 Die Menge der N-(Cyclo)Alkylpyrrolidone bezogen auf das Polyurethan beträgt in der Regel 1 – 100 Gew.-%, bevorzugt 10 – 100 Gew.-%.

Selbstverständlich kann das erfindungsgemäß eingesetzte N-(Cyclo)Alkylpyrrolidon auch mit einem oder mehreren anderen geeigneten Lösungsmitteln vermischt eingesetzt werden.

- 40 Erfindungsgemäß stellt man die wäßrigen Polyurethandispersionen her durch

3

I. Herstellung eines Polyurethans durch Umsetzung von

- a) mindestens einem mehrwertigen Isocyanat mit 4 bis 30 C-Atomen,
- 5 b) Diolen, von denen
- b1) 10 bis 100 mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Diole (b), ein Molekulargewicht von 500 bis 5000 aufweisen, und
- 10 b2) 0 bis 90 mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Diole (b), ein Molekulargewicht von 60 bis 500 g/mol aufweisen,
- c) gegebenenfalls weiteren von den Diolen (b) verschiedenen mehrwertigen Verbindungen mit reaktiven Gruppen, bei denen es sich um alkoholische Hydroxylgruppen oder primäre oder sekundäre Aminogruppen handelt und
- 15 d) von den Monomeren (a), (b) und (c) verschiedene Monomere mit wenigstens einer Isocyanatgruppe oder wenigstens einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppe, die darüberhinaus wenigstens eine hydrophile Gruppen oder eine potentiell hydrophile Gruppe tragen, wodurch die Was-
- 20 serdispergierbarkeit der Polyurethane bewirkt wird,

zu einem Polyurethan in Gegenwart eines N-(Cyclo)Alkylpyrrolidons und

25 II. anschließender Dispergierung des Polyurethans in Wasser,

III. wobei man nach oder während Schritt II gegebenenfalls Polyamine zusetzen kann.

- 30 Als Monomere in (a) kommen die üblicherweise in der Polyurethanchemie eingesetzten Polyisocyanate in Betracht, beispielsweise aliphatische, aromatische und cycloaliphatische Di- und Polyisocyanate, wobei die aliphatischen Kohlenwasserstoffreste beispielsweise 4 bis 12 Kohlenstoffatome, und die cycloaliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffreste beispielsweise 6 bis 15 Kohlenstoffatome oder die araliphatischen Kohlenwasserstoffreste beispielsweise 7 bis 15 Kohlenstoffatome aufweisen, mit
- 35 einer NCO Funktionalität von mindestens 1,8, bevorzugt 1,8 bis 5 und besonders bevorzugt 2 bis 4 in Frage, sowie deren Isocyanurate, Biurete, Allophanate und Uretdione.
- 40 Bei den Diisocyanaten handelt es sich bevorzugt um Isocyanate mit 4 bis 20 C-Atomen. Beispiele für übliche Diisocyanate sind aliphatische Diisocyanate wie Tetramethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat (1,6-Diisocyanatohexan), Octamethylendi-

socyanat, Decamethylendiisocyanat, Dodecamethylendiisocyanat, Tetradecamethylendiisocyanat, Ester des Lysindiisocyanates, Tetramethylxylylendiisocyanat, Trimethylhexandiisocyanat oder Tetramethylhexandiisocyanat, cycloaliphatische Diisocyanate wie 1,4-, 1,3- oder 1,2-Diisocyanatocyclohexan, trans/trans-, das cis/cis- und das cis/trans-Isomere des 4,4'- oder 2,4'-Di(isocyanatocyclohexyl)methan, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-(isocyanatomethyl)cyclohexan (Isophorondiisocyanat), 2,2-Bis-(4-isocyanatocyclohexyl)-propan, 1,3- oder 1,4-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan oder 2,4-, oder 2,6-Diisocyanato-1-methylcyclohexan sowie aromatische Diisocyanate wie 2,4- oder 2,6-Toluylendiisocyanat und deren Isomerengemische, m- oder p-Xylylendiisocyanat, 2,4'- oder 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan und deren Isomerengemische, 1,3- oder 1,4-Phenylendiisocyanat, 1-Chlor-2,4-phenylendiisocyanat, 1,5-Naphthylendiisocyanat, Diphenylen-4,4'-diisocyanat, 4,4'-Diisocyanato-3,3'-dimethyldiphenyl, 3-Methyldiphenylmethan-4,4'-diisocyanat, 1,4-Diisocyanatobenzol oder Diphenylether-4,4'-diisocyanat.

Es können auch Gemische der genannten Diisocyanate vorliegen.

Bevorzugt sind aliphatische und cycloaliphatische Diisocyanate, besonders bevorzugt sind Isophorondiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, meta-Tetramethylxylylendiisocyanat (m-TMXDI) und 1,1-Methylenbis-[4-isocyanato]-cyclohexan (H_{12} MDI).

Als Polyisocyanate kommen Isocyanuratgruppen aufweisende Polyisocyanate, Uretidiisocyanate, Biuretgruppen aufweisende Polyisocyanate, Urethan- oder Allophanatgruppen aufweisende Polyisocyanate, Oxadiazinriongruppen enthaltende Polyisocyanate, Uretonimin-modifizierte Polyisocyanate von geradlinigen oder verzweigten C_4 - C_{20} -Alkylendiisocyanaten, cycloaliphatischen Diisocyanaten mit insgesamt 6 bis 20 C-Atomen oder aromatischen Diisocyanaten mit insgesamt 8 bis 20 C-Atomen oder deren Gemische in Betracht.

Die einsetzbaren Di- und Polyisocyanate haben bevorzugt einen Gehalt an Isocyanatgruppen (berechnet als NCO, Molekulargewicht = 42) von 10 bis 60 Gew.-% bezogen auf das Di- und Polyisocyanat(gemisch), bevorzugt 15 bis 60 Gew.-% und besonders bevorzugt 20 bis 55 Gew.-%.

Bevorzugt sind aliphatische bzw. cycloaliphatische Di- und Polyisocyanate, z.B. die vorstehend genannten aliphatischen bzw. cycloaliphatischen Diisocyanate, oder deren Mischungen.

Weiterhin bevorzugt sind

- 1) Isocyanuratgruppen aufweisende Polyisocyanate von aromatischen, aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Diisocyanaten. Besonders bevorzugt sind hierbei die entsprechenden aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Isocyanato-Isocyanurate und insbesondere die auf Basis von Hexamethylendiisocyanat und Isophorondiisocyanat. Bei den dabei vorliegenden Isocyanuraten handelt es sich insbesondere um Tris-isocyanatoalkyl- bzw. Tris-isocyanatocycloalkyl-Isocyanurate, welche cyclische Trimere der Diisocyanate darstellen, oder um Gemische mit ihren höheren, mehr als einen Isocyanurating aufweisenden Homologen. Die Isocyanato-Isocyanurate haben im allgemeinen einen NCO-Gehalt von 10 bis 30 Gew.-%, insbesondere 15 bis 25 Gew.-% und eine mittlere NCO-Funktionalität von 3 bis 4,5.
- 2) Urettdiisocyanate mit aromatisch, aliphatisch und/oder cycloaliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen, vorzugsweise aliphatisch und/oder cycloaliphatisch gebundenen und insbesondere die von Hexamethylendiisocyanat oder Isophorondiisocyanat abgeleiteten. Bei Urettdiisocyanaten handelt es sich um cyclische Dimerisierungsprodukte von Diisocyanaten.
- Die Urettdiisocyanate können in den Zubereitungen als alleinige Komponente oder im Gemisch mit anderen Polyisocyanaten, insbesondere den unter 1) genannten, eingesetzt werden.
- 3) Biuretgruppen aufweisende Polyisocyanate mit aromatisch, cycloaliphatisch oder aliphatisch gebundenen, bevorzugt cycloaliphatisch oder aliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen, insbesondere Tris(6-isocyanatohexyl)biuret oder dessen Gemische mit seinen höheren Homologen. Diese Biuretgruppen aufweisenden Polyisocyanate weisen im allgemeinen einen NCO-Gehalt von 18 bis 22 Gew.-% und eine mittlere NCO-Funktionalität von 3 bis 4,5 auf.
- 4) Urethan- und/oder Allophanatgruppen aufweisende Polyisocyanate mit aromatisch, aliphatisch oder cycloaliphatisch gebundenen, bevorzugt aliphatisch oder cycloaliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen, wie sie beispielsweise durch Umsetzung von überschüssigen Mengen an Hexamethylendiisocyanat oder an Isophorondiisocyanat mit mehrwertigen Alkoholen wie z.B. Trimethylolpropan, Neopentylglykol, Pentaerythrit, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,3-Propandiol, Ethylenglykol, Diethylenglykol, Glycerin, 1,2-Dihydroxypropan oder deren Gemischen erhalten werden können. Diese Urethan- und/oder Allophanatgruppen aufweisenden Polyisocyanate haben im allgemeinen einen NCO-Gehalt von 12 bis 20 Gew.-% und eine mittlere NCO-Funktionalität von 2,5 bis 3.

6

- 5) Oxadiazintriengruppen enthaltende Polyisocyanate, vorzugsweise von Hexamethylendiisocyanat oder Isophorondiisocyanat abgeleitet. Solche Oxadiazintriengruppen enthaltenden Polyisocyanate sind aus Diisocyanat und Kohlendioxid herstellbar.

5

- 6) Uretonimin-modifizierte Polyisocyanate.

Die Polyisocyanate 1) bis 6) können im Gemisch, gegebenenfalls auch im Gemisch mit Diisocyanaten, eingesetzt werden.

10

Als Gemische dieser Isocyanate sind besonders die Mischungen der jeweiligen Strukturisomeren von Diisocyanatotoluol und Diisocyanato-diphenylmethan von Bedeutung, insbesondere ist die Mischung aus 20 mol-% 2,4 Diisocyanatotoluol und 80 mol-% 2,6-Diisocyanatotoluol geeignet. Weiterhin sind die Mischungen von aromatischen Isocyanaten wie 2,4 Diisocyanatotoluol und/oder 2,6-Diisocyanatotoluol mit aliphatischen oder cycloaliphatischen Isocyanaten wie Hexamethylendiisocyanat oder IPDI besonders vorteilhaft, wobei das bevorzugte Mischungsverhältnis der aliphatischen zu aromatischen Isocyanate 4 : 1 bis 1 : 4 beträgt.

15

- 20 Als Verbindungen (a) kann man auch Isocyanate einsetzen, die neben den freien Isocyanatgruppen weitere verkappte Isocyanatgruppen, z.B. Uretidion- oder Urethangruppen tragen.

25

Gegebenenfalls können auch solche Isocyanate mitverwendet werden, die nur eine Isocyanatgruppe tragen. Im allgemeinen beträgt ihr Anteil maximal 10 mol-%, bezogen auf die gesamte Molmenge der Monomere. Die Monoisocyanate tragen üblicherweise weitere funktionelle Gruppen wie olefinische Gruppen oder Carbonylgruppen und dienen zur Einführung von funktionellen Gruppen in das Polyurethan, die die Dispergierung bzw. die Vernetzung oder weitere polymeranaloge Umsetzung des Polyurethans ermöglichen. In Betracht kommen hierfür Monomere wie Isopropenyl- α,α -dimethylbenzylisocyanat (TMI).

30

35

Als Diole (b) kommen vornehmlich höhermolekulare Diole (b1) in Betracht, die ein Molekulargewicht von etwa 500 bis 5000, vorzugsweise von etwa 100 bis 3000 g/mol haben.

40

Bei den Diolen (b1) handelt es sich insbesondere um Polyesterpolyole, die z.B. aus Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 19, S. 62 bis 65 bekannt sind. Bevorzugt werden Polyesterpolyole eingesetzt, die durch Umsetzung von zweiwertigen Alkoholen mit zweiwertigen Carbonsäuren erhalten werden. Anstelle der freien Polycarbonsäuren können auch die entsprechenden Polycarbonsäureanhydride oder entsprechende Polycarbonsäureester von niederen Alkoholen oder deren Gemi-

sche zur Herstellung der Polyesterpolyole verwendet werden. Die Polycarbonsäuren können aliphatisch, cycloaliphatisch, araliphatisch, aromatisch oder heterocyclisch sein und gegebenenfalls, z.B. durch Halogenatome, substituiert und/oder ungesättigt sein. Als Beispiele hierfür seien genannt: Korksäure, Azelainsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Phthalsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid, Tetrachlorphthalsäureanhydrid, Endomethylen-tetrahydrophthalsäureanhydrid, Glutarsäureanhydrid, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, dimere Fettsäuren. Bevorzugt sind Dicarbonsäuren der allgemeinen Formel $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_y-\text{COOH}$, wobei y eine Zahl von 1 bis 20, bevorzugt eine gerade Zahl von 2 bis 20 ist, z.B. Bernsteinsäure, Adipinsäure, Dodecandicarbonsäure und Sebacinsäure.

Als mehrwertige Alkohole kommen z.B. Ethylenglykol, Propan-1,2-diol, Propan-1,3-diol, Butan-1,3-diol, Buten-1,4-diol, Butin-1,4-diol, Pentan-1,5-diol, Neopentylglykol, Bis-(hydroxymethyl)-cyclohexane wie 1,4-Bis-(hydroxymethyl)cyclohexan, 2-Methyl-propan-1,3-diol, ferner Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Polyethylenglykol, Dipropylenglykol, Polypropylenglykol, Dibutylenglykol und Polybutylenglykole in Betracht. Bevorzugt sind Neopentylglykol sowie Alkohole der allgemeinen Formel $\text{HO}-(\text{CH}_2)_x-\text{OH}$, wobei x eine Zahl von 1 bis 20, bevorzugt eine gerade Zahl von 2 bis 20 ist. Beispiele hierfür sind Ethylenglykol, Butan-1,4-diol, Hexan-1,6-diol, Octan-1,8-diol und Dodecan-1,12-diol.

Ferner kommen auch Polycarbonat-Diole, wie sie z.B. durch Umsetzung von Phosgen mit einem Überschuß von den als Aufbaukomponenten für die Polyesterpolyole genannten niedermolekularen Alkohole erhalten werden können, in Betracht.

Geeignet sind auch Polyesterdiole auf Lacton-Basis, wobei es sich um Homo- oder Mischpolymerisate von Lactonen, bevorzugt um endständige Hydroxylgruppen aufweisende Anlagerungsprodukte von Lactonen an geeignete difunktionelle Startermoleküle handelt. Als Lactone kommen bevorzugt solche in Betracht, die von Hydroxycarbonsäuren der allgemeinen Formel $\text{HO}-(\text{CH}_2)_z-\text{COOH}$, wobei z eine Zahl von 1 bis 20, bevorzugt eine ungerade Zahl von 3 bis 19 ist, abgeleitet sind, z.B. ϵ -Caprolacton, β -Propiolacton, γ -Butyrolacton und/oder Methyl- ϵ -caprolacton sowie deren Gemische. Geeignete Starterkomponenten sind z.B. die vorstehend als Aufbaukomponente für die Polyesterpolyole genannten niedermolekularen zweiwertigen Alkohole. Die entsprechenden Polymerisate des ϵ -Caprolactons sind besonders bevorzugt. Auch niedere Polyesterdiole oder Polyetherdiole können als Starter zur Herstellung der Lacton-Polymerisate eingesetzt sein. Anstelle der Polymerisate von Lactonen können auch die entsprechenden, chemisch äquivalenten Polykondensate der den Lactonen entsprechenden Hydroxycarbonsäuren, eingesetzt werden.

Daneben kommen als Monomere (b1) Polyetherdiole in Betracht. Sie sind insbesondere durch Polymerisation von Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Tetrahydrofuran,

8

Styroxid oder Epichlorhydrin mit sich selbst, z.B. in Gegenwart von BF_3 oder durch Anlagerung dieser Verbindungen gegebenenfalls im Gemisch oder nacheinander, an Startkomponenten mit reaktionsfähigen Wasserstoffatomen, wie Alkohole oder Amine, z.B. Wasser, Ethylenglykol, Propan-1,2-diol, Propan-1,3-diol, 2,2-Bis(4-hydroxydiphenyl)-propan oder Anilin erhältlich. Besonders bevorzugt ist Polytetrahydrofuran mit einem Molekulargewicht von 500 bis 5000 g/mol, und vor allem 1000 bis 4500 g/mol.

Die Polyesterdiole und Polyetherdiole können auch als Gemische im Verhältnis 0,1 : 1 bis 1 : 9 eingesetzt werden.

Als Diole (b) können neben den Diolen (b1) noch niedermolekulare Diole (b2) mit einem Molekulargewicht von etwa 50 bis 500, vorzugsweise von 60 bis 200 g/mol, eingesetzt werden.

Als Monomere (b2) werden vor allem die Aufbaukomponenten der für die Herstellung von Polyesterpolyolen genannten kurzkettigen Alkandiole eingesetzt, wobei die unverzweigten Diole mit 2 bis 12 C-Atomen und einer gradzahligen Anzahl von C-Atomen sowie Pentandiol-1,5 und Neopentylglykol bevorzugt werden.

Bevorzugt beträgt der Anteil der Diole (b1), bezogen auf die Gesamtmenge der Diolen (b) 10 bis 100 mol-% und der Anteil der Diole (b2), bezogen auf die Gesamtmenge der Diole (b) 0 bis 90 mol-%. Besonders bevorzugt beträgt das Verhältnis der Diole (b1) zu den Diolen (b2) 0,2 : 1 bis 5 : 1, besonders bevorzugt 0,5 : 1 bis 2 : 1.

Die Monomere (c), die von den Diolen (b) verschieden sind, dienen im allgemeinen der Vernetzung oder der Kettenverlängerung. Es sind im allgemeinen mehr als zweiwertige nicht-aromatische Alkohole, Amine mit 2 oder mehr primären und/oder sekundären Aminogruppen sowie Verbindungen, die neben einer oder mehreren alkoholischen Hydroxylgruppen eine oder mehrere primäre und/oder sekundären Aminogruppen tragen.

Alkohole mit einer höheren Wertigkeit als 2, die zur Einstellung eines gewissen Verzweigungs- oder Vernetzungsgrades dienen können, sind z.B. Trimethylolbutan, Trimethylolpropan, Trimethylolethan, Pentaerythrit, Glycerin, Zuckeralkohole, wie z.B. Sorbit, Mannit, Diglycerol, Threit, Erythrit, Adonit (Ribit), Arabit (Lyxit), Xylit, Dulcitol (Galactitol), Maltit oder Isomalt, oder Zucker.

Ferner kommen Monoalkohole in Betracht, die neben der Hydroxyl-Gruppe eine weitere gegenüber Isocyanaten reaktive Gruppe tragen wie Monoalkohole mit einer oder mehreren primären und/oder sekundären Aminogruppen, z.B. Monoethanolamin.

Polyamine mit 2 oder mehr primären und/oder sekundären Aminogruppen können im Präpolymer-Mischverfahren vor allem dann eingesetzt werden, wenn die Kettenverlängerung bzw. Vernetzung in Gegenwart von Wasser stattfinden soll (Schritt III), da Amine in der Regel schneller als Alkohole oder Wasser mit Isocyanaten reagieren. Das ist häufig dann erforderlich, wenn wäßrige Dispersionen von vernetzten Polyurethanen oder Polyurethanen mit hohem Molgewicht gewünscht werden. In solchen Fällen geht man so vor, daß man Präpolymere mit Isocyanatgruppen herstellt, diese rasch in Wasser dispergiert und anschließend durch Zugabe von Verbindungen mit mehreren gegenüber Isocyanaten reaktiven Aminogruppen kettenverlängert oder vernetzt.

Hierzu geeignete Amine sind im allgemeinen polyfunktionelle Amine des Molgewichtsbereiches von 32 bis 500 g/mol, vorzugsweise von 60 bis 300 g/mol, welche mindestens zwei primäre, zwei sekundäre oder eine primäre und eine sekundäre Aminogruppe enthalten. Beispiele hierfür sind Diamine wie Diaminoethan, Diaminopropan, Diaminobutane, Diaminohexane, Piperazin, 2,5-Dimethylpiperazin, Amino-3-aminomethyl-3,5,5-trimethyl-cyclohexan (Isophorondiamin, IPDA), 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan, 1,4-Diaminocyclohexan, Aminoethylethanolamin, Hydrazin, Hydrazinhydrat oder Triamine wie Diethylentriamin oder 1,8-Diamino-4-aminomethyloctan oder höhere Amine wie Triethyltetramin, Tetraethylenpentamin oder polymere Amine wie Polyethylenamine, hydrierte Poly-Acrylnitrile oder zumindest teilweise hydrolysierte Poly-N-Vinylformamide jeweils mit einem Molgewicht bis zu 2000, bevorzugt bis zu 1000 g/mol.

Die Amine können auch in blockierter Form, z.B. in Form der entsprechenden Ketimine (siehe z.B. CA-1 129 128), Ketazine (vgl. z.B. die US-A 4 269 748) oder Aminsalze (s. US-A 4 292 226) eingesetzt werden. Auch Oxazolidine, wie sie beispielsweise in der US-A 4 192 937 verwendet werden, stellen verkappte Polyamine dar, die für die Herstellung der Polyurethane zur Kettenverlängerung der Präpolymeren eingesetzt werden können. Bei der Verwendung derartiger verkappter Polyamine werden diese im allgemeinen mit den Präpolymeren in Abwesenheit von Wasser vermischt und diese Mischung anschließend mit dem Dispersionswasser oder einem Teil des Dispersionswassers vermischt, so daß hydrolytisch die entsprechenden Polyamine freigesetzt werden.

Bevorzugt werden Gemische von Di- und Triaminen verwendet, besonders bevorzugt Gemische von Isophorondiamin und Diethylentriamin.

Der Anteil an Polyaminen kann bis zu 10, bevorzugt bis zu 8 mol-% und besonders bevorzugt bis zu 5 mol%, bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten (b) und (c) betragen.

Das im Schritt I hergestellte Polyurethan kann in der Regel bis zu 10 Gew.-%, bevorzugt bis zu 5 Gew.-% nicht abreagierte NCO-Gruppen aufweisen.

10

Das molare Verhältnis von NCO-Gruppen im im Schritt I hergestellten Polyurethan zu der Summe aus primären und sekundären Aminogruppen im Polyamin wird im Schritt III in der Regel so gewählt, daß es zwischen 3 : 1 und 1 : 3, bevorzugt 2 : 1 und 1 : 2, besonders bevorzugt 1,5 : 1 und 1 : 1,5; ganz besonders bevorzugt bei 1:1 liegt.

5

Ferner können zum Kettenabbruch in untergeordneten Mengen, d.h. bevorzugt in Mengen von weniger als 10 mol-%, bezogen auf die Komponenten (b) und (c), Monoalkohole eingesetzt werden. Sie dienen hauptsächlich zur Begrenzung des Molgewichts des Polyurethans. Beispiele sind Methanol, Ethanol, iso-Propanol, n-Propanol, n-Butanol, iso-Butanol, sek-Butanol, tert-Butanol, Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonoethylether, 1,3-Propandiolmonomethylether, n-Hexanol, n-Heptanol, n-Octanol, n-Decanol, n-Dodecanol (Laurylalkohol) und 2-Ethylhexanol.

10

15

20

25

Um die Wasserdispersierbarkeit der Polyurethane zu erreichen, sind die Polyurethane neben den Komponenten (a), (b) und (c) aus von den Komponenten (a), (b) und (c) verschiedenen Monomere (d), die wenigstens eine Isocyanatgruppe oder wenigstens eine gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppe und darüberhinaus wenigstens eine hydrophile Gruppe oder eine Gruppe, die sich in hydrophile Gruppen überführen läßt, tragen, aufgebaut. Im folgenden Text wird der Begriff "hydrophile Gruppen oder potentiell hydrophile Gruppen" mit "(potentiell) hydrophile Gruppen" abgekürzt. Die (potentiell) hydrophilen Gruppen reagieren mit Isocyanaten wesentlich langsamer als die funktionellen Gruppen der Monomere, die zum Aufbau der Polymerhauptkette dienen. Bei den (potentiell) hydrophilen Gruppen kann es sich um nichtionische oder bevorzugt um ionische, d.h. kationische oder anionische, hydrophile Gruppen oder um potentiell ionische hydrophile Gruppen und besonders bevorzugt um anionische hydrophile Gruppen oder um potentiell anionische hydrophile Gruppen handeln.

30

Der Anteil der Komponenten mit (potentiell) hydrophilen Gruppen an der Gesamtmenge der Komponenten (a), (b), (c) und (d) wird im allgemeinen so bemessen, daß die Molmenge der (potentiell) hydrophilen Gruppen, bezogen auf die Gewichtsmenge aller Monomere (a) bis (b), 30 bis 1000, bevorzugt 50 bis 500 und besonders bevorzugt 80 bis 300 mmol/kg beträgt.

35

Als nichtionische hydrophile Gruppen kommen beispielsweise gemischte oder reine Polyethylenglykolether aus vorzugsweise 5 bis 100, bevorzugt 10 bis 80 Ethylenoxid-Wiederholungseinheiten in Betracht. Die Polyethylenglykolether können auch Propylenoxid-Einheiten enthalten. Ist dies der Fall, so soll der Gehalt an Propylenoxid-Einheiten 50 Gew.%, bevorzugt 30 Gew.%, bezogen auf den gemischten Polyethylenglykolether, nicht übersteigen.

40

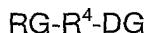
Der Gehalt an Polyethylenoxid-Einheiten beträgt im allgemeinen 0 bis 10, bevorzugt 0 bis 6 Gew.-%, bezogen auf die Gewichtsmenge aller Monomere (a) bis (d).

5 Bevorzugte Monomere mit nichtionischen hydrophilen Gruppen sind das Polyethylenglykol und Diisocyanate, die einen endständig veretherten Polyethylenglykolrest tragen. Derartige Diisocyanate sowie Verfahren zu deren Herstellung sind in den Patentschriften US 3 905 929 und US 3 920 598 angegeben.

10 Ionische hydrophile Gruppen sind vor allem anionische Gruppen wie die Sulfonat-, die Carboxylat- und die Phosphatgruppe in Form ihrer Alkalimetall- oder Ammoniumsalze sowie kationische Gruppen wie Ammonium-Gruppen, insbesondere protonierte tertiäre Aminogruppen oder quartäre Ammoniumgruppen.

15 Als Monomere mit potentiell anionischen Gruppen werden üblicherweise aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische oder aromatische Mono- und Dihydroxycarbonsäuren in Betracht, die mindestens eine alkoholische Hydroxylgruppe oder eine primäre oder sekundäre Aminogruppe tragen.

20 Solche Verbindungen werden beispielsweise durch die allgemeine Formel



dargestellt, worin

25 RG mindestens eine gegen Isocyanat reaktive Gruppe bedeutet, DG mindestens eine dispergieraktive Gruppe und R^4 einen 1 bis 20 Kohlenstoffatome enthaltenden aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Rest.

30 Beispiele für RG sind -OH, -SH, -NH₂ oder -NHR⁵, worin R⁵ Methyl, Ethyl, *iso*-Propyl, *n*-Propyl, *n*-Butyl, *iso*-Butyl, *sek*-Butyl, *tert*-Butyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl sein kann.

35 Bevorzugt handelt es sich bei solchen Komponente z.B. um Mercaptoessigsäure, Mercaptopropionsäure, Thiomilchsäure, Mercaptobernsteinsäure, Glycin, Iminodiessigsäure, Sarkosin, Alanin, β -Alanin, Leucin, Isoleucin, Aminobuttersäure, Hydroxyessigsäure, Hydroxypivalinsäure, Milchsäure, Hydroxybernsteinsäure, Hydroxydecansäure, Dimethylolpropionsäure, Dimethylolbuttersäure, Ethylendiamintriessigsäure, Hydroxydodecansäure, Hydroxyhexadecansäure, 12-Hydroxystearinsäure, Aminonaphthalincarbonsäure, Hydroxethansulfonsäure, Hydroxypropansulfonsäure, Mercaptoethansulfonsäure, Mercaptopropansulfonsäure, Aminomethansulfonsäure, Taurin, Aminopropan-

40 sulfonsäure sowie deren Alkali- Erdalkali- oder Ammoniumsalze und besonders bevor-

12

zugt um die genannten Monohydroxycarbon- und -sulfonsäuren sowie Monoaminocarbon- und -sulfonsäuren.

- 5 Ganz besonders bevorzugt sind Dihydroxyalkylcarbonsäuren, vor allem mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen, wie sie auch in der US-A 3 412 054 beschrieben sind. Insbesondere sind Verbindungen der allgemeinen Formel



- 10 in welcher R^1 und R^2 für eine C_1 - bis C_4 -Alkandiy-Einheit und R^3 für eine C_1 - bis C_4 -Alkyl-Einheit steht. Vor allem sind Dimethylolbuttersäure und besonders Dimethylolpropionsäure (DMPA) bevorzugt.

- 15 Weiterhin eignen sich entsprechende Dihydroxysulfonsäuren und Dihydroxyphosphonsäuren wie 2,3-Dihydroxypropanphosphonsäure sowie die entsprechenden Säuren, in denen mindestens eine Hydroxygruppe durch eine Aminogruppe ersetzt ist, beispielsweise solche der Formel



- 20 in welcher R^1 , R^2 und R^3 die gleichen Bedeutungen haben können, wie oben angeführt.

- 25 Ansonsten geeignet sind Dihydroxyverbindungen mit einem Molekulargewicht über 500 bis 10000 g/mol mit mindestens 2 Carboxylatgruppen, die aus der DE-A 4 140 486 bekannt sind. Sie sind durch Umsetzung von Dihydroxylverbindungen mit Tetracarbonsäuredianhydriden wie Pyromellitsäuredianhydrid oder Cyclopentantetracarbonsäuredianhydrid im Molverhältnis 2 : 1 bis 1,05 : 1 in einer Polyadditionsreaktion erhältlich. Als Dihydroxyverbindungen sind insbesondere die als Kettenverlängerer aufgeführten Monomere (b2) sowie die Diole (b1) geeignet.

- 30 Potentiell ionische hydrophile Gruppen sind vor allem solche, die sich durch einfache Neutralisations-, Hydrolyse- oder Quaternisierungsreaktionen in die oben genannten ionischen hydrophilen Gruppen überführen lassen, also z.B. Säuregruppen, Anhydridgruppen oder tertiäre Aminogruppen.

- 35 Ionische Monomere (d) oder potenziell ionische Monomere (d) sind z.B. in Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 19, S.311-313 und beispielsweise in der DE-A 1 495 745 ausführlich beschrieben.

- 40 Als potentiell kationische Monomere (d) sind vor allem Monomere mit tertiären Aminogruppen von besonderer praktischer Bedeutung, beispielsweise: Tris-(hydroxyalkyl)-amine, N,N'-Bis(hydroxyalkyl)-alkylamine, N-Hydroxyalkyl-dialkylamine, Tris-(amino-

- alkyl)-amine, N,N'-Bis(aminoalkyl)-alkylamine, N-Aminoalkyl-dialkylamine, wobei die Alkylreste und Alkandiy-Einheiten dieser tertiären Amine unabhängig voneinander aus 2 bis 6 Kohlenstoffatomen bestehen. Weiterhin kommen tertiäre Stickstoffatome aufweisende Polyether mit vorzugsweise zwei endständigen Hydroxylgruppen, wie sie
- 5 z.B. durch Alkoxylierung von zwei an Aminstickstoff gebundene Wasserstoffatome aufweisende Amine, z.B. Methylamin, Anilin, oder N,N'-Dimethylhydrazin, in an sich üblicher Weise zugänglich sind, in Betracht. Derartige Polyether weisen im allgemeinen ein zwischen 500 und 6000 g/mol liegendes Molgewicht auf.
- 10 Diese tertiären Amine werden entweder mit Säuren, bevorzugt starken Mineralsäuren wie Phosphorsäure, Schwefelsäure oder Halogenwasserstoffsäuren, starken organischen Säuren, wie beispielsweise Ameisen-, Essig- oder Milchsäure, oder durch Umsetzung mit geeigneten Quaternisierungsmitteln wie C₁- bis C₆-Alkylhalogeniden, z.B. Bromiden oder Chloriden, oder Di-C₁- bis C₆-Alkylsulfaten oder Di-C₁- bis C₆-Alkylcarbonaten in die Ammoniumsalze überführt.
- 15 Als Monomere (d) mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Aminogruppen kommen Aminocarbonsäuren wie Lysin, β -Alanin, die in der DE-A2034479 genannten Addukte von aliphatischen diprimären Diaminen an α,β -ungesättigte Carbonsäuren wie die N-(2-Aminoethyl)-2-aminoethancarbonsäure sowie die entsprechenden N-Aminoalkyl-aminoalkylcarbonsäuren, wobei die Alkandiy-Einheiten aus 2 bis 6 Kohlenstoffatome bestehen, in Betracht.
- 20 Sofern Monomere mit potentiell ionischen Gruppen eingesetzt werden, kann deren Überführung in die ionische Form vor, während, jedoch vorzugsweise nach der Isocyanat-Polyaddition erfolgen, da sich die ionischen Monomeren in der Reaktionsmischung häufig nur schwer lösen. Besonders bevorzugt liegen die anionischen hydrophilen Gruppen in Form ihrer Salze mit einem Alkaliion oder einem Ammoniumion als Gegenion vor.
- 25 30 Unter diesen genannten Verbindungen sind Hydroxycarbonsäuren bevorzugt, besonders bevorzugt sind Dihydroxyalkylcarbonsäuren, ganz besonders bevorzugt sind α,α -Bis(hydroxymethyl)carbonsäuren, insbesondere Dimethylolbuttersäure und Dimethylolpropionsäure und speziell Dimethylolpropionsäure.
- 35 In einer alternativen Ausführungsform können die Polyurethane sowohl nichtionische hydrophile als auch ionische hydrophile Gruppen, bevorzugt gleichzeitig nichtionische hydrophile und anionische hydrophile Gruppen enthalten.
- 40 Auf dem Gebiet der Polyurethanchemie ist allgemein bekannt, wie das Molekulargewicht der Polyurethane durch Wahl der Anteile der miteinander reaktiven Monomere sowie dem arithmetischen Mittel der Zahl der reaktiven funktionellen Gruppen pro Mo-

lekül eingestellt werden kann.

Normalerweise werden die Komponenten (a), (b), (c) und (d) sowie ihre jeweiligen Molmengen so gewählt, daß das Verhältnis A : B mit

5

A) der Molmenge an Isocyanatgruppen und

B) der Summe aus der Molmenge der Hydroxylgruppen und der Molmenge der funktionellen Gruppen, die mit Isocyanaten in einer Additionsreaktion reagieren können

10

0,5 : 1 bis 2 : 1, bevorzugt 0,8 : 1 bis 1,5, besonders bevorzugt 0,9 : 1 bis 1,2 : 1 beträgt. Ganz besonders bevorzugt liegt das Verhältnis A : B möglichst nahe an 1 : 1.

15

Neben den Komponenten (a), (b), (c) und (d) werden Monomere mit nur einer reaktiven Gruppe im allgemeinen in Mengen bis zu 15 mol-%, bevorzugt bis zu 8 mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten (a), (b), (c) und (d) eingesetzt.

20

Die Polyaddition der Komponenten (a) bis (d) erfolgt im allgemeinen bei Reaktionstemperaturen von 20 bis 180°C, bevorzugt 50 bis 150°C unter Normaldruck.

25

Die erforderlichen Reaktionszeiten können sich über wenige Minuten bis einige Stunden erstrecken. Es ist auf dem Gebiet der Polyurethanchemie bekannt, wie die Reaktionszeit durch eine Vielzahl von Parametern wie Temperatur, Konzentration der Monomere, Reaktivität der Monomeren beeinflusst wird.

30

Zur Beschleunigung der Reaktion der Diisocyanate können die üblichen Katalysatoren mitverwendet werden. Dafür kommen prinzipiell alle in der Polyurethanchemie üblicherweise verwendeten Katalysatoren in Betracht.

35

Diese sind beispielsweise organische Amine, insbesondere tertiäre aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Amine, und/oder Lewis-saure organische Metallverbindungen. Als Lewis-saure organische Metallverbindungen kommen z.B. Zinnverbindungen in Frage, wie beispielsweise Zinn(II)-salze von organischen Carbonsäuren, z.B. Zinn(II)-acetat, Zinn(II)-octoat, Zinn(II)-ethylhexoat und Zinn(II)-laurat und die Dialkylzinn(IV)-salze von organischen Carbonsäuren, z.B. Dimethylzinn-diacetat, Dibutylzinn-diacetat, Dibutylzinn-dibutytrat, Dibutylzinn-bis(2-ethylhexanoat), Dibutylzinn-dilaurat, Dibutylzinn-maleat, Dioctylzinn-dilaurat und Dioctylzinn-diacetat. Auch Metallkomplexe wie Acetylacetonate des Eisens, Titans, Aluminiums, Zirkons, Mangans, Nickels und Cobalts sind möglich. Weitere Metallkatalysatoren werden von Blank et al. in Progress in Organic Coatings, 1999, Vol. 35, Seiten 19-29 beschrieben.

40

15

Bevorzugte Lewis-saure organische Metallverbindungen sind Dimethylzinn-diacetat, Dibutylzinn-dibutyrat, Dibutylzinn-bis(2-ethylhexanoat), Dibutylzinn-dilaurat, Diocytzinn-dilaurat, Zirkon-Acetylacetonat und Zirkon-2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptandionat.

- 5 Auch Wismut- und Cobaltkatalysatoren sowie Cäsiumsalze können als Katalysatoren eingesetzt werden. Als Cäsiumsalze kommen dabei solche Verbindungen in Betracht, in denen folgende Anionen eingesetzt werden: F^- , Cl^- , ClO^- , ClO_3^- , ClO_4^- , Br^- , J^- , JO_3^- , CN^- , OCN^- , NO_2^- , NO_3^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} , S^{2-} , SH^- , HSO_3^- , SO_3^{2-} , HSO_4^- , SO_4^{2-} , $S_2O_2^{2-}$, $S_2O_4^{2-}$, $S_2O_5^{2-}$, $S_2O_6^{2-}$, $S_2O_7^{2-}$, $S_2O_8^{2-}$, $H_2PO_2^-$, $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} , $P_2O_7^{4-}$,
10 $(OC_nH_{2n+1})^-$, $(C_nH_{2n-1}O_2)^-$, $(C_nH_{2n-3}O_2)^-$ sowie $(C_{n+1}H_{2n-2}O_4)^{2-}$, wobei n für die Zahlen 1 bis 20 steht.

- Bevorzugt sind dabei Cäsiumcarboxylate, bei denen das Anion den Formeln $(C_nH_{2n-1}O_2)^-$ sowie $(C_{n+1}H_{2n-2}O_4)^{2-}$ mit n gleich 1 bis 20, gehorcht. Besonders bevorzugte Cäsiumsalze weisen als Anionen Monocarboxylate der allgemeinen Formel $(C_nH_{2n-1}O_2)^-$ auf, wobei n für die Zahlen 1 bis 20 steht. Hierbei sind insbesondere zu
15 erwähnen Formiat, Acetat, Propionat, Hexanoat und 2-Ethylhexanoat.

- Als Polymerisationsapparate kommen Rührkessel in Betracht, insbesondere dann,
20 wenn durch Mitverwendung von Lösungsmitteln für eine niedrige Viskosität und eine gute Wärmeabfuhr gesorgt ist.
Wird die Reaktion in Substanz durchgeführt, eignen sich aufgrund der meist hohen Viskositäten und der meist nur kurzen Reaktionszeiten besonders Extruder, insbesondere selbstreinigende Mehrschneckenextruder.

- 25 Im sogenannten "Präpolymer-Mischverfahren" wird zunächst ein Präpolymer hergestellt, das Isocyanat-Gruppen trägt. Die Komponenten (a) bis (d) werden hierbei so gewählt, daß das definitionsgemäße Verhältnis A:B größer 1,0 bis 3, bevorzugt 1,05 bis 1,5 beträgt. Das Präpolymer wird zuerst in Wasser dispergiert und gleichzeitig
30 und/oder anschließend durch Reaktion der Isocyanat-Gruppen mit Aminen, die mehr als 2 gegenüber Isocyanaten reaktive Aminogruppen tragen, vernetzt oder mit Aminen, die 2 gegenüber Isocyanaten reaktive Aminogruppen tragen, kettenverlängert. Eine Kettenverlängerung findet auch dann statt, wenn kein Amin zugesetzt wird. In diesem Fall werden Isocyanatgruppen zu Amingruppen hydrolysiert, die mit noch verbliebenen
35 Isocyanatgruppen der Präpolymere unter Kettenverlängerung abreagieren.

- Die mittlere Teilchengröße (z-Mittelwert), gemessen mittels dynamischer Lichtstreuung mit dem Malvern® Autosizer 2 C, der erfindungsgemäß hergestellten Dispersionen ist nicht erfindungswesentlich und beträgt im allgemeinen <1000 nm, bevorzugt <500 nm,
40 besonders bevorzugt < 200 nm und ganz besonders bevorzugt zwischen 20 und unter 200 nm.

Die Dispersionen haben im allgemeinen einen Feststoffgehalt von 10 bis 75, bevorzugt von 20 bis 65 Gew.-% und eine Viskosität von 10 bis 500 m Pas (gemessen bei einer Temperatur von 20°C und einer Schergeschwindigkeit von 250 s⁻¹).

- 5 Für manche Anwendungen kann es sinnvoll sein, die Dispersionen auf einen anderen, bevorzugt einen niedrigeren, Feststoffgehalt einzustellen, beispielsweise durch Verdünnung.

- 10 Weiterhin können die erfindungsgemäß hergestellten Dispersionen mit anderen für die angeführten Anwendungen typischen Komponenten vermischt werden, beispielsweise Tenside, Detergentien, Farbstoffe, Pigmente, Farbübertragungsinhibitoren und optische Aufheller.

- 15 Die Dispersionen können nach der Herstellung, falls gewünscht, einer physikalischen Desodorierung unterworfen werden.

- 20 Eine physikalische Desodorierung kann darin bestehen, daß die Dispersion mit Wasserdampf, einem sauerstoffhaltigen Gas, bevorzugt Luft, Stickstoff oder überkritischem Kohlendioxid beispielsweise in einem Rührbehälter, wie in der DE-AS 12 48 943 beschrieben, oder in einer Gegenstromkolonne, wie in der DE-A 196 21 027 beschrieben, gestrippt wird.

- 25 Die Menge des erfindungsgemäßen N-(Cyclo)Alkylpyrrolidons bei der Herstellung des Polyurethans wird in der Regel so gewählt, daß der Anteil in der fertigen Dispersion 30 Gew.-% nicht überschreitet, bevorzugt nicht mehr als 25, besonders bevorzugt nicht mehr als 20 und ganz besonders bevorzugt nicht mehr als 15 Gew.-%.

- 30 Die erfindungsgemäßen wässrigen Polyurethanzubereitungen eignen sich in vorteilhafter Weise zum Beschichten und Verkleben von Substraten. Geeignete Substrate sind Holz, Holz furnier, Papier, Pappe, Karton, Textil, Leder, Vlies, Kunststoffoberflächen, Glas, Keramik, mineralische Baustoffe, Metalle oder beschichtete Metalle. Sie finden Anwendung beispielsweise in der Herstellung von Filmen oder Folien, zum Imprägnieren von Textilien oder Leder, als Dispergiermittel, als Pigmentanreibemittel, als Primer, als Haftvermittler, als Hydrophobiermittel, als Waschmittelzusatz oder als Zusatz in
35 kosmetischen Zubereitungen oder zur Herstellung von Formkörpern oder Hydrogelen.

- Bei einer Verwendung als Beschichtungsmittel können die Polyurethandispersionen insbesondere als Grundierungen, Füller, pigmentierte Decklacke und Klarlacke im Bereich Autoreparatur- oder Großfahrzeuglackierung eingesetzt werden. Besonders geeignet sind die Beschichtungsmittel für Anwendungen, in denen eine besonders hohe Applikationssicherheit, Außenwitterungsbeständigkeit, Optik, Lösemittel-, Chemikalien-
- 40

und Wasserfestigkeit gefordert werden, wie in der Autoreparatur- und Großfahrzeuglackierung.

Die erfindungsgemäße Herstellung der Polyurethane in Gegenwart von N-(Cyclo)-Alkylpyrrolidonen führt zu mindestens einem der folgenden Vorteile:

- Verringerter Bedarf an Lösungsmittel.
- Die Dispersionen lassen sich leichter verspritzen oder verdüsen, da sich weniger Verkrustungen oder Verunreinigungen an Spritzwerkzeugen ablagern.
- 10 - geringere Toxizität als beispielsweise N-Methylpyrrolidon.
- Die Präpolymerlösungen weisen eine geringere Viskosität auf.
- Das rheologische Verhalten der Polyurethandispersionen wird verbessert.
- Das Benetzungsverhalten von Substraten oder Additiven wird verbessert.
- Geringere Vergilbung unter Licht und/oder Wärmeeinfluß.
- 15 - Höhere Frostbeständigkeit der Dispersionen.
- Verbesserte Flexibilität, insbesondere Kälteflexibilität der erhaltenen Filme.
- Höherer Glanz der erhaltenen Filme.

20 Während die nachträgliche Zugabe von N-Alkylpyrrolidonen, wie sie aus dem Stand der Technik bekannt ist, lediglich dem Einstellen von physikalischen Parametern der fertigen Dispersion gilt, führt die erfindungsgemäße Herstellung von Polyurethanen in Gegenwart von N-(Cyclo)Alkylpyrrolidonen zu Vorteilen bei der Herstellung der Polyurethane, die durch nachträgliche Zugabe nicht zu erreichen wären. Als Grund dafür könnte vermutet werden, daß die erfindungsgemäß hergestellten Polyurethane das

25 N-(Cyclo)Alkylpyrrolidon beispielsweise durch Quellen im gesamten Querschnitt aufnehmen, wohingegen bei nachträglicher Zugabe allenfalls eine oberflächliche Aufnahme erfolgen kann.

30 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Beschichtungsmassen, enthaltend mindestens eine erfindungsgemäße Polymerdispersion sowie damit beschichtete Gegenstände.

In dieser Schrift verwendete ppm- und Prozentangaben beziehen sich, falls nicht anders angegeben, auf Gewichtsprozent und -ppm.

Neue Lösungsmittel in der Herstellung von Polyurethandispersionen

Zusammenfassung

- 5 N-(Cyclo)Alkylpyrrolidone als Lösungsmittel zur Anwendung in Verfahren zur Herstellung von Polyurethandispersionen.